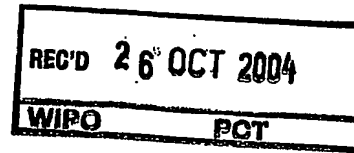




Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03024649.0

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03024649.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 27.10.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.  
Rothausstrasse 61  
4132 Muttenz  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention: ---  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Stabile Flüssigformulierungen anionischer Farbstoffe

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

case 2003CH013

1

**Stabile Flüssigformulierungen anionischer Farbstoffe**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte, lagerstabile, wässrige  
5 Farbstofflösungen, insbesondere konzentrierte, lagerstabile, wässrige  
Farbstofflösungen enthaltend anionischer Disazofarbstoffe. Ein weiterer Gegenstand der  
Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen konzentrierten  
Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser, insbesondere zum  
Färben und Bedrucken von Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons. Ebenfalls  
10 erfindungsgemäss ist die Herstellung von Drucktinten, insbesondere Ink Jet Drucktinten  
unter Verwendung der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen.

Industrielles Färben und Drucken wird üblicherweise in einem wässrigen Medium  
durchgeführt. Dadurch müssen in Pulverform vorliegende Farbstoffe zuerst in, meist  
15 warmem bis heissem Wasser gelöst werden, um sie zum Drucken und Färben  
Verwenden zu können.

In letzter Zeit wurden auch Dosiersysteme entwickelt, die mittels Abwägen oder mit  
volumetrischen Methoden die Zudosierung von Farbstoff steuern, welche oft stabile  
20 Farbstofflösungen erfordern anstelle von Pulvern und Granulaten.

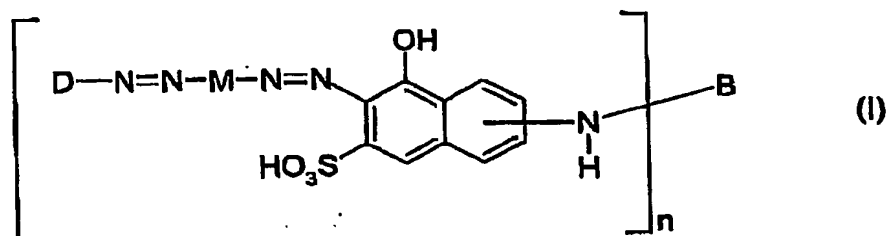
Solche Farbstofflösungen haben auch den Vorteil, dass sie nicht stauben und keine teuren  
Löseprozesse erfordern.

25 Solche Lösungen sollten eine gewisse Stabilität haben, sodass sie nicht während des  
Transports oder bei der Lagerung ausfallen. Typischerweise sollten sie längere Zeit  
zwischen null und fünf Grad Celsius aber auch bei rund 50°C stabil sein. Auch  
eingefrorene Lösungen sollten bzw. müssen nach dem Auftauen weiterhin stabil  
bleiben, bzw. sollten auch beim Pumpen keine stabilitätsprobleme zeigen. Lösungen mit  
30 Ausfällungen können Störungen in den Pump- oder Dosiersystemen hervorrufen und  
führen zu inakzeptablen Maschinenstillständen und teuren Reinigungs- und  
Wartungsarbeiten.

case 2003CH013

2

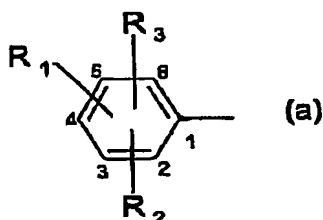
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und oder die freien Säuren anionischer Farbstoffe der Formel



5

wobei

D ist ein Rest der Formel (a)



10

wobei

15

20

$R_1, R_2, R_3$ , unabhängig voneinander H;  $C_{1-4}$ alkyl;  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{OH}$  oder  $-\text{CN}$ ; oder unabhängig voneinander  $-\text{SO}_2-\text{Y}$  or  $-\text{O}-\text{Y}$ , worin Y eine unsubstituierte  $C_{1-4}$ -alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte  $C_{1-4}$ alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , Halogen substituierte  $C_{1-4}$ -alkenyl Gruppe oder eine durch  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , Halogen substituierte  $C_{1-4}$ alkyl Gruppe oder Y bedeutet  $-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$ , mit  $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander H,  $C_{1-4}$ alkyl oder substituiertes  $C_{1-4}$ alkyl, oder  $R_{11}$  und  $R_{12}$  zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

3

zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppen substituiert ist,

5

10

15

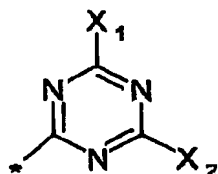
20

25

oder D ist ein bicyclisches Ringsystem, das substituiert sein kann mit C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -SO<sub>3</sub>H; -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO<sub>2</sub>-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>, wobei R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> die oben angegebene Bedeutungen hat, worin jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten kann und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können und dieses bicyclische Ringsystem ist nicht weiter durch über Azogruppen verbundene Substituenten substituiert und

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Cyano oder Halogen substituiert sein kann und

wenn n = 1 bedeutet, bedeutet B Wasserstoff, ein unsubstituierter Arylrest, ein substituiertes Arylrest, ein unsubstituierter Acylrest, ein substituiertes Acylrest oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



30

wobei X<sub>1</sub> oder X<sub>2</sub> unabhängig voneinander unsubstituiertes Amin -NH<sub>2</sub> oder substituiertes Amin -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> bedeuten, wobei R<sub>21</sub> und R<sub>22</sub> unabhängig

REST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

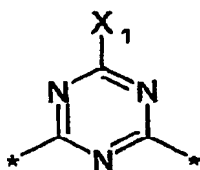
4

5 voneinander die folgenden Bedeutungen hat: H, C<sub>1-4</sub>alkyl oder substituiertes C<sub>1-4</sub>alkyl, oder R<sub>21</sub> und R<sub>22</sub> zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome), bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppen substituiert ist

oder wenn n = 2 bedeutet B eine Brücke der Formel

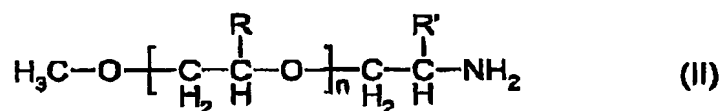


oder eine Brücke der Formel



wobei X<sub>1</sub> die oben angegebene Bedeutung hat

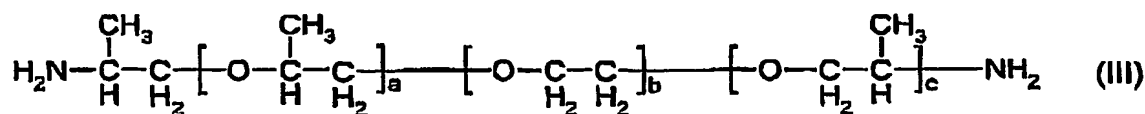
15 und mindestens einem der Polyoxyalkylenaminen der Formel



mit n = 10 - 50 und worin R und R' unabhängig voneinander H oder Methyl bedeuten

20

oder der Formel



25 wobei a + c = 2 bis 6 und b = 2 - 40

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

5

mit der Massgabe, dass das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 1000 ist.

5 Unter Alkyl sind erfindungsgemäss generell geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen zu verstehen. Vorzugsweise weisen diese 1 bis 4 C-Atome auf. Es handelt sich z.B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.

Geeignete Alkoxyreste sind vorzugsweise solche mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy.

10

Unter Halogen ist Fluor, Brom, Jod oder Chlor. Chlor ist das bevorzugte Halogen.

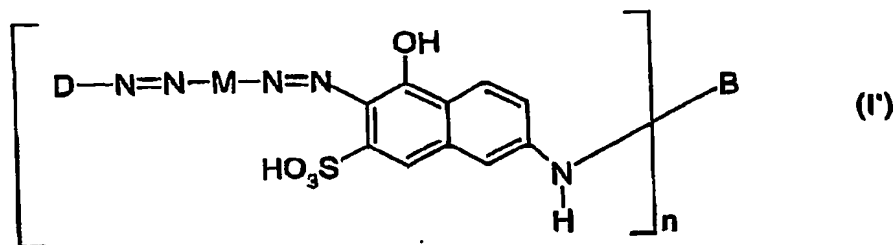
Die Arylreste stellen aromatische carbocyclische oder heterocyclische Reste dar und könne z.B. auch bicyclisch sein z.B. Pyridyl, Naphthyl oder Phenyl. Phenyl ist besonders  
15 bevorzugt. Im Fall eines ein bicyclisches Ringsystems kann jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können, können wie auch die monocyclischen Substituenten weiter durch C<sub>1-4</sub>alkyl; C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -SO<sub>3</sub>H; -OH oder -  
20 CN; oder unabhängig voneinander -SO<sub>2</sub>-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>,  
25 mit R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> unabhängig voneinander H, C<sub>1-4</sub>alkyl oder substituiertes C<sub>1-4</sub>alkyl, oder R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppen substituiert sein.

30

Geeignete anionische Disazofarbstoffe sind vorzugsweise solche der Formel

case 2003CH013

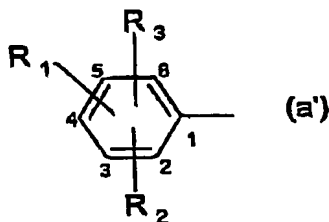
6



wobei die Substituenten die oben weiter oben definierten Bedeutungen haben.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Substituenten die folgenden  
5 Bedeutungen

D ist ein Rest der Formel (a')



10

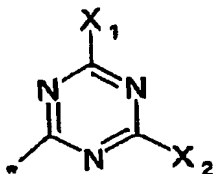
wobei

$R_1, R_2, R_3$ , unabhängig voneinander H;  $C_{1-4}$ alkyl  $C_{1-4}$  Alkoxy;  $-SO_3H$ ;  $-OH$  oder  $-CN$ ;

15

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch  $C_{1-4}$ Alkyl,  $C_{1-4}$ Alkoxy, Sulfo, Carboxy, Hydroxy substituiert sein kann und

B bedeutet H, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe oder eine oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



20

BEST AVAILABLE COPY

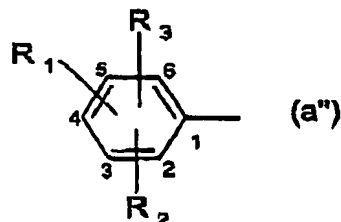
case 2003CH013

7

wobei  $X_1$  oder  $X_2$  unabhängig voneinander die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben können und  $n = 1$  bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind anionische Disazofarbstoffe der Formel (I') wobei

5 D eine Phenylgruppe der Formel (a'')



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , unabhängig voneinander H;  $C_{1-2}$ alkyl;  $C_{1-2}$  Alkoxy;  $-SO_3H$ ; M bedeutet eine brückende Phenylgruppe durch  $C_{1-2}$ Alkyl,  $C_{1-2}$ Alkoxy und Sulfo substituiert sein können und B eine unsubstituierte Phenylgruppe und  $n=1$  bedeuten

10

In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen ist eine Sulphogruppe in der Phenylgruppe D vorhanden. In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen sind die Alkylgruppen Methylgruppen und die Alkoxygruppen sind Methoxygruppen.

15

In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen ist die Mittelkomponente eine para-substituierte Phenylgruppe, also in der Position 1-4-brückend.

20 Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Lösungen enthalten mindestens einen anionischen Disazofarbstoff der Formel I und mindestens ein Polyoxyalkylenamin der Formel II. Weiter besonders bevorzugte erfindungsgemässe Lösungen enthalten mindestens einen anionischen Disazofarbstoff der Formel I und mindestens ein Polyoxyalkylenamin der Formel III. In bevorzugten erfindungsgemässen Lösungen ist

25 das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 900. In besonders bevorzugten erfindungsgemässen Lösungen ist das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 800. In ganz besonders bevorzugten erfindungsgemässen Lösungen ist das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 700.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

8

Die erfindungsgemässen Lösungen können noch weitere Komponenten enthalten wie zum Beispiel wasserlösliche organische Lösungsvermittler und/oder Biozide.

- 5 Geeignete wasserlösliche organische Lösungsvermittler sind beispielsweise Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid, mit Wasser mischbare mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Alkanolamine wie Ethanolamin, Triethanolamin.
- 10 Alle Biozide sind geeignet. Vorzugsweise werden aber Biozide mit FDA und/oder BGVV Zulassung verwendet. Jedes Biozid, das das Wachstum von Gram positiven oder Gram negativen Bakterien, Hefen oder Pilzen verhindert oder verlangsamen kann, kann in den erfindungsgemässen Lösungen verwendet werden. Geeignete Biozide sind z.B. Thiazol-3-on-Derivate, zum Beispiel Alkyl und/oder chlorierte Thiazol-3-on-Derivate
- 15 oder Mischungen davon. Typischerweise werden die Biozide in einer Menge von 15 Gewichtsteilen pro Million Teile der Zusammensetzung (ppm) bis 1000 ppm; besonders bevorzugt sind 50 ppm bis 500 ppm (Gewichtsteile pro fertige Zusammensetzung) zugegeben
- 20 Die Herstellung der erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen erfolgt im allgemeinen in der Weise, dass die freien Farbstoffsäuren mit einer Mischung aus Wasser and Polyglykolamin der Formel (II) und/oder (III) verrührt werden, bis eine homogene Lösung entsteht.
- 25 Die Menge an Polyglykolamin kann dabei stark variieren, so dass (bezogen auf die zur vollständigen Salzbildung erforderlichen Menge) ein Unter- oder Überschuss vorliegen kann. Vorzugsweise setzt man jedoch mindestens die zur vollständigen Salzbildung erforderliche Menge ein.
- 30 Die Lösungen enthalten im allgemeinen:  
5-40 Gew.% anionischen Farbstoff (berechnet als freie Säure),  
5-40 Gew.% Polyglykolamin und  
20-90 Gew.% Wasser.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

9

Bevorzugte konzentrierte Lösungen enthalten

10-30 Gew.% Farbstoff,

10-30 Gew.% Polyglykolamin und

5 40-80 Gew.% Wasser.

Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen zeichnen sich vor allem durch eine hervorragende Lagerstabilität aus und durch eine niedrige Viskosität auch bei Temperaturen unter Raumtemperatur, z.B. bei 0-5°C. Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen sind insbesondere auch dann stabil, wenn man sie während 2 Tagen bei -20°C eingefroren hält und nach dem Auftauen bleiben sie während 14 Tage bei 0-5°C oder auch bei 25°C und bei 50°C stabil, ohne Ausfällungen zu zeigen. Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen werden durch das Abkühlen bis kurz vor dem Einfrieren nicht oder nur unwesentlich viskoser, so dass sie auch bei tiefen Temperaturen noch gut dosierbar sind.

Verwendung finden die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser zum Färben und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten. Insbesondere finden die erfindungsgemässen Lösungen Verwendung zum Färben von Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons, wobei man diese Materialien z.B. in der Masse, durch Streichen oder durch Tauchen färben kann. Im übrigen kann eine derartige Flüssigformulierung auch für ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Färbeverfahren für Textilmaterialien, insbesondere Cellulose, eingesetzt werden.

25

Die Erfindung umfasst auch hydroxygruppenhaltigen Substrate, die mit den erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser gefärbt und/oder bedruckt wurden. Insbesondere umfasst die Erfindung auch Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons, die mit den erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen gefärbt und/oder bedruckt wurden. Im übrigen kann eine derartige Flüssigformulierung auch für ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Färbeverfahren für Textilmaterialien, insbesondere Cellulose, eingesetzt werden.

30

case 2003CH013

10

Ausserdem sind die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

5

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet, also zurückgerechnet auf den reinen Farbstoffgehalt) einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen.

10

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

15

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

20

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Weiterhin sind die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch

25

30

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

11

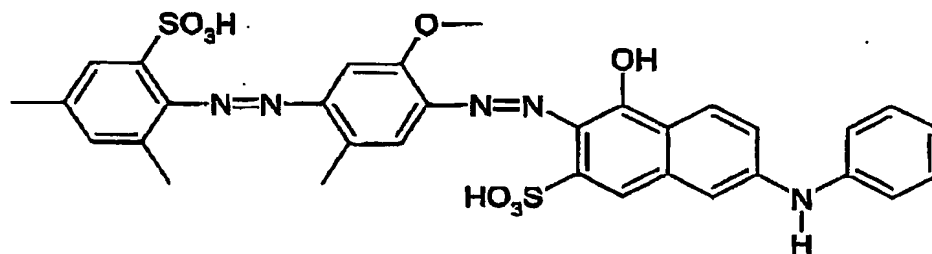
für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

5

**Beispiel 1:**

400 g des Farbstoffs der Formel



10

werden in 6000 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und bei Temperaturen von 20-50°C, bevorzugt zwischen 30- und 40 °C und Drücken von 10-40 bar, besonders bevorzugt 20-30 bar über eine Membranfiltration entsalzt und auf ein Gewicht von 3045g aufkonzentriert.

15

435 g aufkonzentrierte Farbstofflösung werden nun mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel III ( $a + c = 3.6$ ;  $b = 9.0$ ; Jeffamin XTJ 500 (ED 600)) und 0,75 g Biozid (Proxel GXL™; Proxel ist eine Handelsmarke von Zeneca AG Products, Inc. und beinhaltet 1,2-Benzisothiazolin-3-one (CAS-Nr.: 2634-33-5)) versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen gerührt.

20

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter folgenden Bedingungen weder dickflüssig wird noch Ausfällungen hat: 2 Tage -20°C und Auftauen; 14 Tage bei 0-5°C, bei 25°C und bei 50°C.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

12

**Beispiel 2:**

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g  
5 Polyoxyalkylenamin der Formel II (PO : EO = 9 : 1; XTJ-505 (M-600)) und 0,75 g  
Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen  
verrührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig  
10 wird noch Ausfällungen hat.

**Beispiel 3:**

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g  
15 Polyoxyalkylenamin der Formel III ( $a + c = 3,6$ ;  $b = 15,5$ ; Jeffamin XTJ-501 (ED-900))  
und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und  
homogen verrührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig  
20 wird noch Ausfällungen hat.

**Vergleichsbeispiel 1:**

25 435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g  
Polyoxyalkylenamin der Formel II (PO : EO = 3 : 19 (XTJ-506 (M-1000)) und 0,75 g  
Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen  
verrührt.

30 Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1  
Woche bei 5° Niederschlag hat.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

13

**Vergleichsbeispiel 2:**

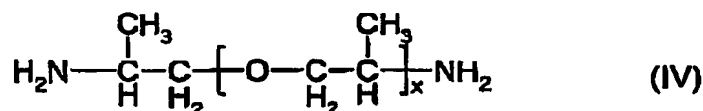
435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel II (PO : EO = 29 : 6 (XTJ-507 (M-2005))) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt.

Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1 Woche bei 5° Niederschlag hat.

10

**Vergleichsbeispiel 3:**

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel IV (X = 5 bis 6; Jeffamin D-400 ) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt.



20 Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1 Woche bei 5° Niederschlag hat.

**Vergleichsbeispiel 4:**

25

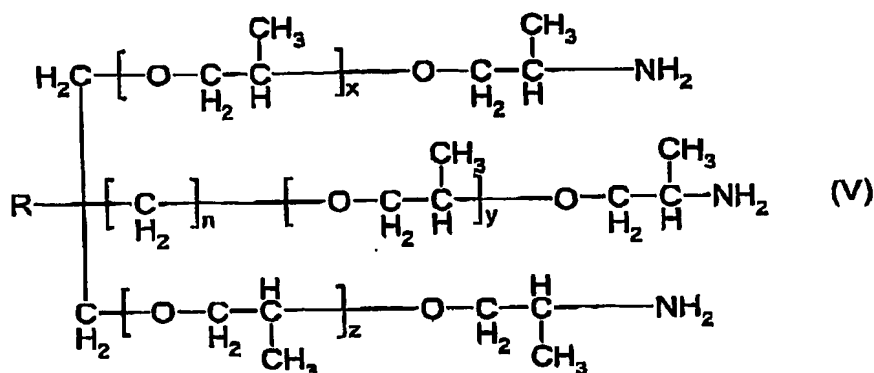
435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel V (R = Et; n = 1; X + Y + Z = 5 bis 6; Jeffamin T-403) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt

30

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

14

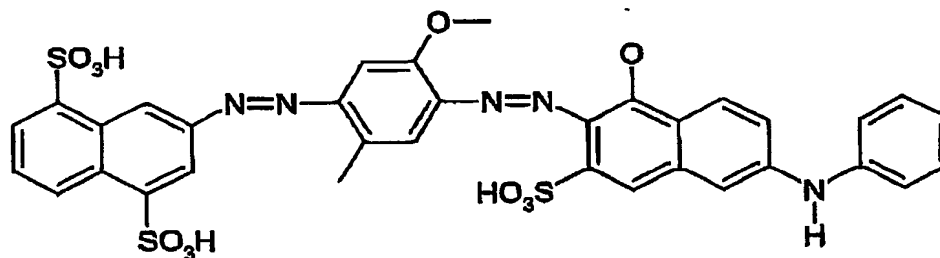


Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach einem Tag fest wird.

5

**Beispiel 4:**

120 g des Farbstoffs der Formel



10

werden in 1700 ml entmineralisiertem Wasser gelöst über eine Membranfiltration entsprechend den Bideingungen aus Beispiel 1 entsalzt und auf 870 g aufkonzentriert.

- 15 435g der aufkonzentrierten Farbstofflösung werden mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel III ( $a + c = 3.6$ ;  $b = 9.0$ ; Jeffamin XTJ 500 (ED 600)) und 0,75 g Biozid (Proxel GXL) versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen gerührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die weder dickflüssig wird noch Ausfällungen hat.

20

**BEST AVAILABLE COPY**

case 2003CH013

15

**Beispiel 5:**

- 435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 4 wird mit 37,5 g  
 5 Polyoxyalkylenamin der Formel III ( $a + c = 3,6$ ;  $b = 15,5$ ; Jeffamin XTJ-501 (ED-900))  
 und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und  
 homogen verrührt.

- Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig  
 10 wird noch Ausfällungen hat.

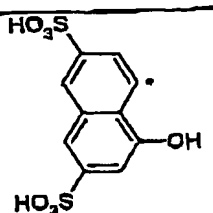
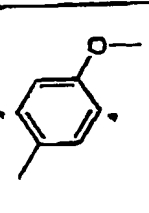
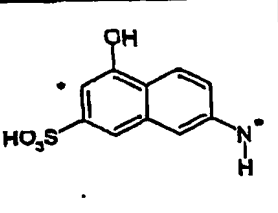
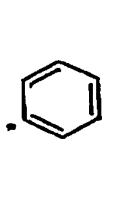
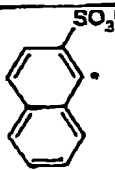
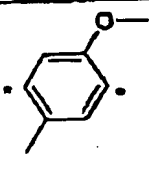
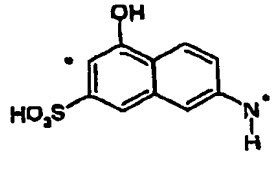
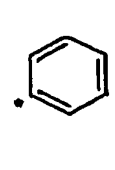
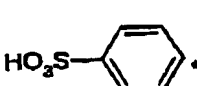

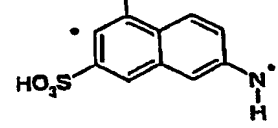
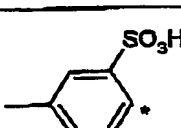
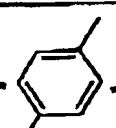
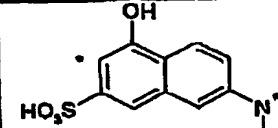
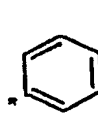
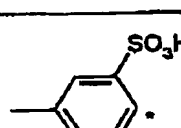
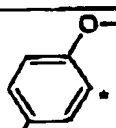
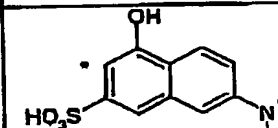
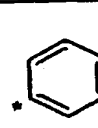
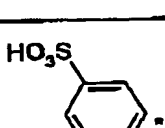
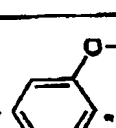
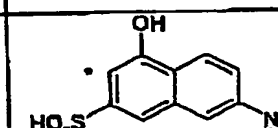
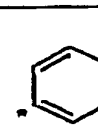
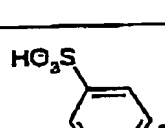
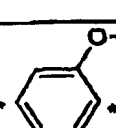
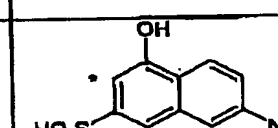
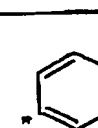
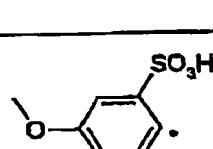
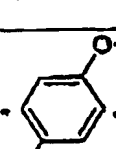
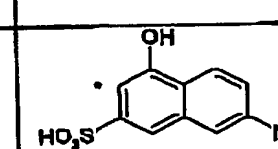
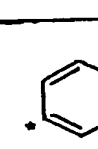
**Beispiele 6 -21:**

- 15 Auf gleiche Weise wie in den Beispielen 1-5 beschrieben, lassen sich auch stabile  
 konzentrierte Lösungen der folgenden Farbstoffe herstellen:

Bsp	D	M	KK	B	n
6					1
7					1
8					1

case 2003CH013

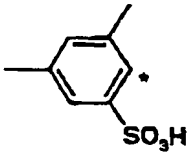
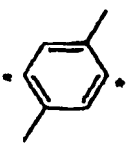
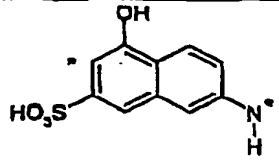
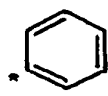
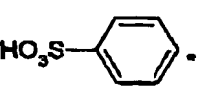

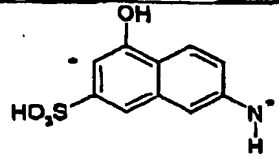
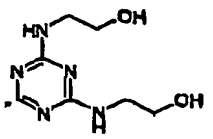
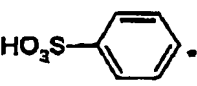

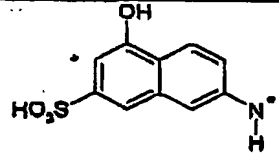
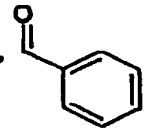
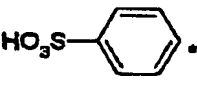
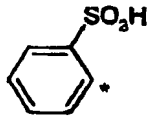
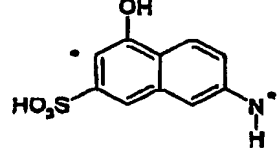

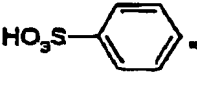
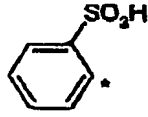
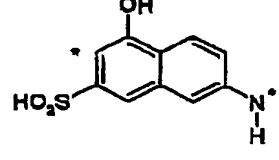
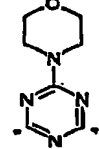
16

9					1
10					1
11				H	1
12					1
13					1
14					1
15					1
16					1

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

17

17					1
18					1
19					1
20					2
21					2

**Färbevorschrift A**

- 5 In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichte Sulfitecellulose aus Nadelholz und 30 Teile chemisch gebleichte Sulfitecellulose aus Birkenholz in 2000 Teilen Wasser gemahlen. Zu dieser Masse dosiert man 1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 zu. Nach 20 Minuten Mischzeit wird daraus Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene saugfähige Papier ist bläulich violett gefärbt.

10

**Färbevorschrift B**

- 1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 gibt man zu 100 Teilen  
15 chemisch gebleichter Sulfitecellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

18

gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung wird auf übliche Art mit Harzleim und Aluminiumsulfat geleimt. Papier, das aus diesem Material hergestellt wird, zeigt eine jeweils bläulich violet Nuance.

5

**Färbvorschrift C**

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40-50°C durch eine wässrigen Farbstofflösung bestehend aus 95 Teilen Wasser und 5 Teilen der  
10 erfindungsgemässen Farbstofflösung gemäss Beispiel 1 gezogen.

Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist jeweils bläulich violet gefärbt.

15 Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A bis C angeführt kann auch mit den Farbstoffpräparationen der Beispiele 2 bis 21 gefärbt werden.

**Färbvorschrift D**

20

5 Teile des Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 werden in 4000 Teilen enthärtetem Wasser bei Raumtemperatur eindosiert. Man bringt 100 Teile vorgenetztes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt in 30 Minuten auf Siedetemperatur. Das  
25 Bad wird während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten, wobei von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt wird. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine bläulich violet Färbung.

Analog können die Farbstoffpräparate der Beispiele 2-21 zum Färben von Baumwolle  
30 eingesetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

19

**Färbevorschrift E**

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte  
5 aus 250 Teilen Wasser von 55°C und 0,5 Teilen des nach Beispiel 1 hergestellten  
Farbstoffpräparats während 30 Minuten im Fass gewalkt und im gleichen Bad mit 2  
Teilen eines anionischen Fettlickers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30  
Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet.  
Man erhält egal gefärbtes Leder in scharlachroter Nuance.

10

Weitere niederaffine, vegetabil nachgegerbte Leder können ebenfalls nach bekannten  
Methoden gefärbt werden.

Auf analoge Weise kann mit den Farbstoffen der Beispiele 2-21 gefärbt werden.

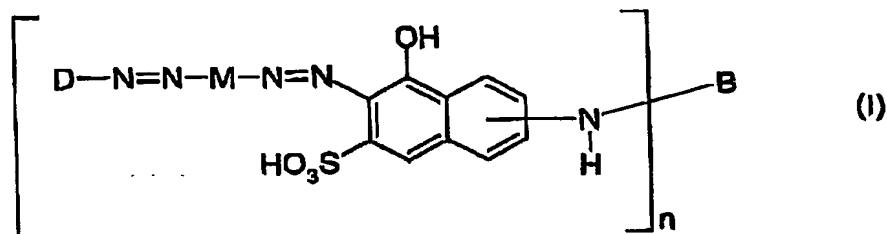
**BEST AVAILABLE COPY**

case 2003CH013

20

## ANSPRÜCHE

1. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und oder die freien Säuren anionischer Farbstoffe der Formel

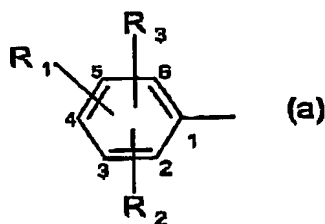


5

wobei

D ist ein Rest der Formel (a)

10



wobei

15

$R_1, R_2, R_3$ , unabhängig voneinander H;  $C_{1-4}$ alkyl;  $C_{1-4}$ Alkoxy,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{OH}$  oder  $-\text{CN}$ ; oder unabhängig voneinander  $-\text{SO}_2-\text{Y}$  or  $-\text{O}-\text{Y}$ , worin Y eine unsubstituierte  $C_{1-4}$ -alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte  $C_{1-4}$ alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , Halogen substituierte  $C_{1-4}$ -alkenyl Gruppe oder eine durch  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , Halogen substituierte  $C_{1-4}$ alkyl Gruppe oder Y bedeutet  $-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$ , mit  $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander H,  $C_{1-4}$ alkyl oder substituiertes  $C_{1-4}$ alkyl, oder  $R_{11}$  und  $R_{12}$  zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen

20

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

21

Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppen substituiert ist,

5

oder D ist ein bicyclisches Ringsystem, das substituiert sein kann mit C<sub>1-4</sub>Alkoxy, -SO<sub>3</sub>H, -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO<sub>2</sub>-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO<sub>3</sub>H, Halogen substituierte C<sub>1-4</sub>alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>, wobei R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> die oben angegebenen Bedeutungen hat, worin jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten kann und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können und dieses bicyclische Ringsystem ist nicht weiter durch über Azogruppen verbundene Substituenten substituiert und

10

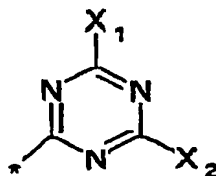
15

20

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Cyano oder Halogen substituiert sein kann und

25

wenn n = 1 bedeutet, bedeutet B Wasserstoff, ein unsubstituierter Arylrest, ein substituierter Arylrest, ein unsubstituierter Acylrest, ein substituierter Acylrest oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



BEST AVAILABLE COPY

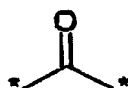
case 2003CH013

22

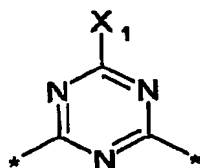
wobei  $X_1$  oder  $X_2$  unabhängig voneinander unsubstituiertes Amin  $-NH_2$  oder substituiertes Amin  $-NR_{21}R_{22}$  bedeuten, wobei  $R_{21}$  und  $R_{22}$  unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen hat: H,  $C_{1-4}$ alkyl oder substituiertes  $C_{1-4}$ alkyl, oder  $R_{21}$  und  $R_{22}$  zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome), bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei  $C_{1-4}$ alkyl Gruppen substituiert ist

10

oder wenn  $n = 2$  bedeutet B eine Brücke der Formel



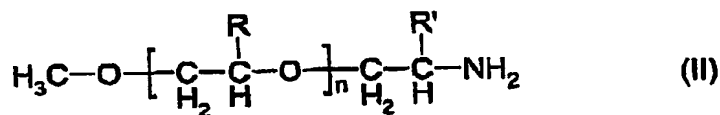
oder eine Brücke der Formel



15

wobei  $X_1$  die oben angegebene Bedeutung hat

und mindestens einem der Polyoxyalkylenaminen der Formel



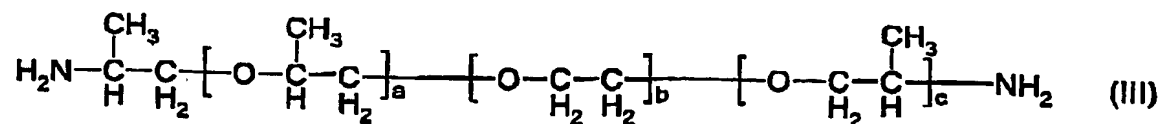
20

mit  $n = 10 - 50$  und worin R und  $R'$  unabhängig voneinander H oder Methyl bedeuten

oder der Formel

case 2003CH013

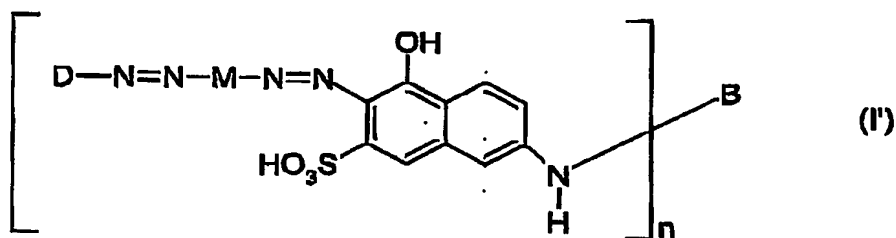
23

wobei  $a + c = 2$  bis 6 und  $b = 2 - 40$ 

mit der Massgabe, dass das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder

5 Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 1000 ist.

2. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe gemäss Anspruch 1 durch gekennzeichnet dass der Farbstoff der Formel I eine Farbstoff der Formel I'



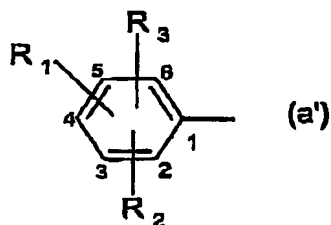
10

entspricht.

3. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe gemäss Anspruch 1 durch gekennzeichnet dass

15

D ist ein Rest der Formel (a')



20

wobei

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ , unabhängig voneinander H;  $\text{C}_{1-4}$ alkyl  $\text{C}_{1-4}$  Alkoxy;  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{OH}$  oder  $-\text{CN}$ ;

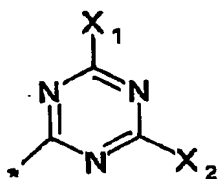
BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

24

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C<sub>1-4</sub>Alkyl, C<sub>1-4</sub>Alkoxy, Sulfo, Carboxy, Hydroxy substituiert sein kann und

5 B bedeutet H, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe oder eine oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



10 wobei X<sub>1</sub> oder X<sub>2</sub> unabhängig voneinander die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben können und n = 1 bedeutet.

4. Konzentrierte wässrige Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 40 Gew.% Farbstoff der Formel I, 5-40 Gew.%  
15 Polyglykolamin der Formel II oder der Formel III und 20 bis 90 Gew.% Wasser enthalten.

5. Konzentrierte wässrige Lösungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 sie 10 bis 30 Gew.% Farbstoff der Formel I, 10 bis 30 Gew.% Polyglykolamin der Formel II oder III and 40 bis 80 Gew.% Wasser enthalten.

6. Inkjet Tinten dadurch gekennzeichnet, dass sie Lösungen gemäss einem der  
25 Ansprüche 1 bis 5 enthalten.

7. Verwendung von Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten und zum Herstellen von  
30 Inkjet Tinten.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

25

8. Hydroxygruppenhaltigen Substrate dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 gefärbt oder bedruckt wurden.

5

9. Hydroxygruppenhaltigen Substrate dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxygruppenhaltigen Substraten um Papier handelt.

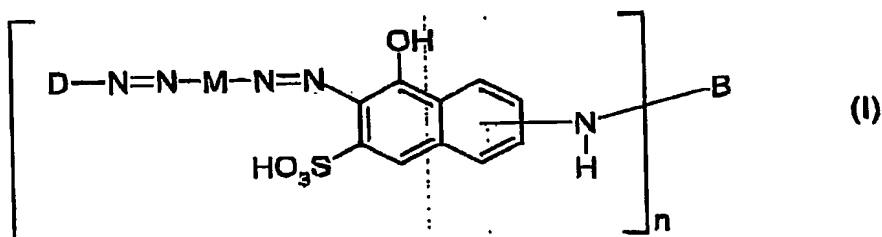
BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

26

**ZUSAMMENFASSUNG**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte wässrige Lösungen  
5 anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und oder die freien Säuren anionischer  
Farbstoffe der Formel



und mindestens ein Polyoxyalkylenamin wobei die Substituenten die im Anspruch 1  
genannten Bedeutungen haben und die Verwendung dieser Lösungen zum Färben  
10 und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten und zum Herstellen von  
Inkjet Tinten.

BEST AVAILABLE COPY

**PCT/IB2004/003532**

